

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 22. 11. 2004

E04/10766



BEST AVAILABLE COPY

REC'D 29 NOV 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 103 44 282.0

Anmeldetag: 24. September 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Vermeidung von Korrosion

IPC: C 07 C 209/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

Verfahren zur Vermeidung von Korrosion

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosion bei der Abtrennung von Methylaminen aus einem bei der Herstellung von Methylaminen erhaltenen Produktstrom.

- 10 Bei der Reaktion von Methanol und Ammoniak in Gegenwart eines heterogenen Katalysators auf der Basis von Aluminiumoxid werden Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin gebildet. Die Reaktion zur Bildung der Methylamine ist exotherm und erfolgt bei einer Temperatur von 390 bis 430°C. Da es sich bei den Reaktionen zur Bildung von Methylaminen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, sind neben den Methylaminen Ammoniak und Methanol im Produktstrom enthalten.

- 15 Nach der Reaktion wird der Produktgasstrom einer Destillationsanlage zugeführt. In der Destillationsanlage wird der Produktgasstrom in die einzelnen Komponenten aufgetrennt. In den zur Zeit verwendeten Destillationsanlagen wird in einer ersten Kolonne Ammoniak, in einer zweiten Kolonne Trimethylamin und in einer dritten Kolonne Wasser abgetrennt, das in der Regel bei der Reaktion nicht umgesetztes Methanol enthält. Über den Kopf der dritten Kolonne wird ein Monomethylamin und Dimethylamin enthaltender Gasstrom abgezogen und einer vierten Kolonne zugeführt. In der vierten Kolonne wird der Gasstrom in Monomethylamin und Dimethylamin aufgetrennt. Zur Abtrennung des Methanols aus dem methanolhaltigen Wasser der dritten Kolonne kann der
20 dritten Kolonne eine weitere Kolonne nachgeschaltet sein. Das in der weiteren Kolonne erhaltene Methanol wird wie der in der ersten Kolonne abgetrennte Ammoniak erneut der Methylaminsynthese zugeführt.

- 30 Aufgrund der Aggressivität der Komponenten im Produktstrom korrodieren die vorzugsweise aus C-Stahl gefertigten Destillationskolonnen. Zur Vermeidung der Korrosion ist es bekannt, in Alkylaminanlagen dem Zulauf der ersten Kolonne Alkalihydroxid zur Korrosionsverhinderung zuzugeben. Bei der Zugabe von Alkalihydroxid in den Zulauf der ersten Kolonne der Methylaminanlage treten jedoch bereits nach kurzer Zeit Verstopfungen auf den Böden der ersten Kolonne auf.

- 35 Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosion in den Kolonnen der Destillationsanlage bei der Methylaminherstellung bereitzustellen.

- 40 Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, in den Zulauf zur dritten Kolonne Alkalihydroxid zuzugeben. Bei der Zugabe des Alkalihydroxides in den Zulauf zur dritten

2

Kolonne zeigt sich, dass es auch in der ersten und zweiten Kolonne keine Korrosion gibt, obwohl dort aggressive Medien im Gasstrom enthalten sind. Darüber hinaus wird durch die erfindungsgemäße Lösung die Ausbildung von Verstopfungen in der ersten und zweiten Kolonne vermieden.

5

10

15

20

25

30

Zur Gewinnung von Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin aus dem bei der Reaktion aus Ammoniak und Methanol gewonnenen Produktgasstrom wird der Produktgasstrom einer Destillationsanlage zugeführt. Der Produktgasstrom wird in einem Seitenzulauf einer ersten Destillationskolonne zugeführt. In der ersten Kolonne wird Ammoniak durch reine Destillation abgetrennt. Die Destillation erfolgt bei einem Druck von vorzugsweise 15 bis 20 bar und insbesondere bei einem Druck von 15 bis 18 bar. Der abgetrennte Ammoniak wird über den Kopf der ersten Kolonne abgezogen und vorzugsweise erneut der Methylaminherstellung zugeführt. Die übrigen Bestandteile des Produktgasstromes bilden den Sumpf und werden aus der Kolonne abgezogen und einer zweiten Kolonne zugeführt. Der Zulauf der zweiten Kolonne ist ebenfalls als Seitenzulauf ausgebildet. In der zweiten Kolonne wird durch eine Extraktivdestillation unter Zugabe von Wasser Trimethylamin abgetrennt. Das Trimethylamin wird über den Kopf der zweiten Kolonne abgezogen. Die den Sumpf bildenden restlichen Komponenten des Produktgasstromes werden in einem Seitenzulauf einer dritten Kolonne zugeführt. Über den Sumpf der dritten Kolonne werden das zur Extraktivdestillation in der zweiten Kolonne eingesetzte Wasser und das bei der Reaktion gebildete Wasser, sowie nicht umgesetztes Methanol abgezogen. Über den Kopf der dritten Kolonne wird ein Gemisch aus Monomethylamin und Dimethylamin abgezogen. Die Destillation in der dritten Kolonne erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 7 bis 15 bar und insbesondere bei einem Druck von 8 bis 12 bar. Das über den Kopf der dritten Kolonne abgezogene Gemisch aus Monomethylamin und Dimethylamin wird in einem Seitenzulauf einer vierten Kolonne zugeführt. In der vierten Kolonne wird der Strom aus Monomethylamin und Dimethylamin destillativ bei einem Druck von vorzugsweise 6 bis 10 und insbesondere bei einem Druck von 7 bis 9 bar aufgetrennt. Im Sumpf der vierten Kolonne fällt Dimethylamin an und über den Kopf der vierten Kolonne wird Monomethylamin abgezogen.

35

Zur Abtrennung des Methanols aus dem bei der Destillation in der dritten Kolonne anfallenden Wasser kann eine fünfte Kolonne eingesetzt werden, der aus einem Seitenabzug der dritten Kolonne das methanolhaltige Wasser zugeführt wird. In der fünften Kolonne wird durch Destillation das Methanol abgetrennt. Das Methanol wird über den Kopf der fünften Kolonne abgezogen und erneut der Reaktion zugeführt. Das als Sumpf der fünften Kolonne anfallende von Methanol gereinigte Wasser wird zurück in die dritte Kolonne geführt.

40

3

Bei der erfindungsgemäßen Lösung zur Vermeidung von Korrosion in der Destillationsanlage wird in den Zulauf zur dritten Kolonne Alkalihydroxid gegeben. Als Alkalihydroxid im Sinne der Erfindung eignen sich insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Die Menge an Alkalihydroxid muss so bemessen sein, dass sich im Sumpf der dritten Kolonne nicht umgesetztes Alkalihydroxid befindet.

Die Beheizung der Kolonnen erfolgt vorzugsweise durch Dampf mit einem Druck von vorzugsweise 10 bis 20 bar und insbesondere einem Druck im Bereich von 12 bis 17 bar im Sumpf der Kolonnen. Zum Erreichen eines Temperaturgradienten in der Kolonne werden die Kolonnen vorzugsweise am Kopf gekühlt.

Die zur Destillation eingesetzten Kolonnen sind vorzugsweise Bodenkolonnen. Als Kolonnenböden eignen sich alle dem Fachmann bekannten Bauarten. Neben Bodenkolonnen können aber auch Füllkörperkolonnen eingesetzt werden. Hierbei kann jede beliebige dem Fachmann bekannte Füllkörpergeometrie eingesetzt werden.

Der Transport des Produktstromes durch die Kolonnenkaskade erfolgt vorzugsweise aufgrund der Druckdifferenz zwischen den einzelnen Kolonnen.

Im Produktgasstrom sind neben Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin bei der Reaktion nicht umgesetztes Methanol und Ammoniak sowie als Reaktionsnebenprodukt gebildetes Wasser und weitere Nebenprodukte enthalten. Von diesen Nebenprodukten wirken insbesondere Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ammoniumcarbammat und Ameisensäure korrosiv gegenüber Eisen. Durch Zugabe einer Base zur Neutralisation der Säuren und zur Bildung einer basischen Umgebung kann die Korrosion des Eisens vermindert beziehungsweise unterbunden werden.

Als Base zur Korrosionsvermeidung wird vorzugsweise Alkalihydroxid zugegeben, insbesondere Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Das Alkalihydroxid kann dabei in fester Form als Salz oder als wässrige Lösung zugegeben werden. Bei Einsatz einer wässrigen Alkalihydroxidlösung weist diese vorzugsweise eine Konzentration von 25 % auf.

Überraschenderweise zeigt sich bei Zugabe des Natriumhydroxides in den Zulauf zur dritten Kolonne, dass in der Destillationsanlage keine Korrosion auftritt und auch keine Böden verstopfen. Obwohl sich die Zusammensetzung des Produktstromes in der zweiten Kolonne von der Zusammensetzung in der dritten Kolonne nur dadurch unterscheidet, dass in der zweiten Kolonne Trimethylamin im Produktstrom enthalten ist und der dritten Kolonne zusätzlich Wasser zugegeben wird, tritt bei Zugabe des Alkali-

4

hydroxides in den Zulauf zur dritten Kolonne in der zweiten Kolonne keine Korrosion auf.

- 5 Die Menge des zudosierten Alkalihydroxides ist so zu bemessen, dass im Sumpf der dritten Kolonne noch Alkalihydroxid enthalten ist.

Neben der Zugabe in den Zulauf zur dritten Kolonne kann das Alkalihydroxid auch in den Sumpf oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne direkt zugegeben werden.

- 10 Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung und eines Beispiels näher erläutert.

Es zeigt:

- 15 **Figur 1** eine erfindungsgemäß ausgebildete Destillationsanlage zur Methylamindestillation.

20 Eine erfindungsgemäß ausgebildete Destillationsanlage zur Methylamindestillation umfasst gemäß Figur 1 fünf Kolonnen. Ein bei der Reaktion von Ammoniak und Methanol zu Methylaminen anfallender Produktgasstrom 10 wird einer ersten Kolonne 1 über einen Seitenzulauf zugeführt. In der ersten Kolonne 1 wird Ammoniak aus dem Produktstrom durch Destillation abgetrennt. Über den Kopf der ersten Kolonne 1 wird Ammoniak 11 abgezogen und erneut der Methylaminsynthese zugeführt. Die restlichen Komponenten des Produktstromes 10 fallen als Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 an.

25 Der Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 wird über einen Seitenzulauf einer zweiten Kolonne 2 zugeführt. In der zweiten Kolonne 2 wird durch eine Extraktivdestillation Trimethylamin aus dem Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 abgetrennt. Für die Extraktivdestillation wird in die zweite Kolonne 2 Wasser 13 über einen zweiten Seitenzulauf zugegeben. Der zweite Seitenzulauf liegt oberhalb des Zulaufs für den Sumpf 12 der ersten Kolonne 1.

30 Über den Kopf der zweiten Kolonne 2 wird Trimethylamin 14 abgezogen. Die restlichen Komponenten sammeln sich im Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2. Der Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2 wird als Zulauf 17 einer dritten Kolonne 3 zugeführt. In den Zulauf 17 wird Lauge 16 zugegeben. Neben der Zugabe der Lauge 16 in den Zulauf 17 zur dritten Kolonne 3 kann die Lauge 16 auch in den Sumpf 15 oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne 2 zugeführt werden. Die Lauge 16 ist vorzugsweise ein Alkalihydroxid und insbesondere Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in wässriger Lösung.

- 40 In der dritten Kolonne 3 wird durch Destillation aus dem Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2 Monomethylamin und Dimethylamin abgetrennt. Das Monomethylamin und Di-

5

methylamin wird als Kopfstrom 18 über den Kopf der dritten Kolonne 3 abgezogen und einer vierten Kolonne 4 zugeführt. Im Sumpf der dritten Kolonne 3 sind Wasser, Methanol und weitere Reaktionsnebenprodukte enthalten. Zur Abtrennung des Methanols aus dem Sumpf der dritten Kolonne 3 kann der dritten Kolonne 3 eine fünfte Kolonne 5 nachgeschaltet werden. Der fünften Kolonne 5 wird im unteren Drittel über einen Zulauf 20 methanolhaltiges Wasser aus der dritten Kolonne 3 zugeführt. Durch Destillation wird in der fünften Kolonne 5 Methanol aus dem Wasser abgetrennt. Das von Methanol gereinigte Wasser wird über eine Rücklauf 21 wieder in die dritte Kolonne 3 zurückgeführt. Über den Kopf der fünften Kolonne 5 wird das abgetrennte Methanol 22 abgezogen und erneut der Methylaminsynthese zugeführt. Über den Fuß der dritten Kolonne 3 wird von Methanol gereinigtes Abwasser 19 abgezogen.

In der vierten Kolonne 4 wird der Kopfstrom 18 der dritten Kolonne 3, der insbesondere Monomethylamin und Dimethylamin enthält, in Monomethylamin und Dimethylamin aufgetrennt. Über den Kopf der vierten Kolonne 4 wird Monomethylamin 24 abgezogen. Das als Sumpf der vierten Kolonne 4 anfallende Dimethylamin 23 wird über den Fuß der vierten Kolonne 4 abgezogen.

Beispiel

20

25

35

In einer Destillationsanlage wird ein bei der Synthese von Methylamin anfallender Produktstrom aufgetrennt. Die Beheizung der Kolonnen erfolgt über Wasserdampf mit einem Druck von 16 bar. Aus dem Produktstrom wird in einer ersten Kolonne bei einem Druck von 16,5 bar Ammoniak abgetrennt. Der restliche Produktstrom wird einer zweiten Kolonne zugeführt. In der zweiten Kolonne wird bei einem Druck von 14 bar bei einer Sumpftemperatur von 160°C und einer Kopftemperatur von 103°C Trimethylamin abgetrennt und über den Kopf der zweiten Kolonne abgezogen. Der Sumpf der zweiten Kolonne wird einer dritten Kolonne zugeführt, wobei in den Zulauf Natriumhydroxidlösung zugegeben wird. In der dritten Kolonne wird bei einem Druck von 8,3 bar mit einer Sumpftemperatur von 178°C und einer Kopftemperatur von 68°C über den Kopf Dimethylamin Monomethylamin abgezogen. Das Monomethylamin und Dimethylamin wird in einer vierten Kolonne bei einem Druck von 7,5 bar mit einer Sumpftemperatur von 74°C und einer Kopftemperatur von 53°C aufgetrennt. Über den Kopf der vierten Kolonne wird Monomethylamin abgezogen und über den Sumpf der vierten Kolonne Dimethylamin. Das als Sumpf der dritten Kolonne anfallende methanolhaltige Wasser wird einer fünften Kolonne zugeführt, die bei einem Druck von 8,3 bar mit einer Sumpftemperatur von 170°C und einer Kopftemperatur von 165°C arbeitet. Über den Kopf der fünften Kolonne wird Methanol abgezogen. Das von Methanol gereinigte Wasser wird aus dem Sumpf der fünften Kolonne wieder der dritten Kolonne zugeführt. Die

6

eingesetzte Natriumhydroxidlösung hat eine Konzentration von 25 % NaOH. Bei der so durchgeführten Methylamindestillation zeigt sich keine Korrosion in den Kolonnen.

Bezugszeichenliste

	1	erste Kolonne
5	2	zweite Kolonne
	3	dritte Kolonne
	4	vierte Kolonne
	5	fünfte Kolonne
	10	Produktstrom
10	11	Ammoniak
	12	Sumpf der ersten Kolonne 1
	13	Wasser
	14	Trimethylamin
	15	Sumpf der zweiten Kolonne 2
15	16	Lauge
	17	Zulauf zur dritten Kolonne 3
	18	Kopfstrom der dritten Kolonne 3
	19	Abwasser
	20	Zulauf zur fünften Kolonne 5
20	21	Rücklauf der fünften Kolonne 5
	22	Methanol
	23	Dimethylamin
	24	Monomethylamin

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vermeidung von Korrosion bei der Abtrennung von Methylaminen aus einem bei der Herstellung von Methylaminen durch Gasphasenreaktion aus Methanol und Ammoniak anfallenden, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden Produktstrom (10), wobei in einer ersten Kolonne (1) Ammoniak (11) durch reine Destillation abgetrennt wird, die als Sumpf (12) anfallenden restlichen Komponenten des Produktstromes einer zweiten Kolonne (2) zugeführt werden, in der zweiten Kolonne (2) durch eine Extraktivdestillation unter Zufuhr von Wasser Trimethylamin (14) abgetrennt wird, die als Sumpf (15) der zweiten Kolonne (2) anfallenden weiteren Komponenten des Produktstromes einer dritten Kolonne (3) zugeführt werden, in der dritten Kolonne (3) Monomethylamin und Dimethylamin abgetrennt werden und das Monomethylamin und das Dimethylamin in einer vierten Kolonne (4) durch Destillation getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiten oder dritten Kolonne (3) Alkalihydroxid zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der dritten Kolonne (3) eine zusätzliche fünfte Kolonne (5) nachgeschaltet ist, die aus einem Seitenabzug oder dem Sumpf der dritten Kolonne (3) gespeist wird und in der Methanol durch Destillation abgetrennt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das als Sumpf der fünften Kolonne (5) anfallende methanolfreie Wasser dem Sumpf der dritten Kolonne (3) zurückgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalihydroxid dem Zulauf (17) der dritten Kolonne (3) zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalihydroxid in den Sumpf (15) oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2) zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zugegebenen Alkalihydroxid so bemessen ist, dass im Sumpf der dritten Kolonne (3) noch Alkalihydroxid enthalten ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalihydroxid Natriumhydroxid ist.

2

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalihydroxid Kaliumhydroxid ist.

Verfahren zur Vermeidung von Korrosion

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosion bei der
Abtrennung von Methylamin aus einem bei der Herstellung von Methylaminen durch
Gasphasenreaktion aus Methanol und Ammoniak anfallenden, Monomethylamin, Di-
methylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden
10 Produktstrom (10), wobei in einer ersten Kolonne (1) Ammoniak durch reine Destillati-
on abgetrennt wird, die als Sumpf (12) anfallenden restlichen Komponenten des Pro-
duktstromes einer zweiten Kolonne (2) zugeführt werden. In der zweiten Kolonne (2)
wird durch eine Extraktivdestillation unter Zufuhr von Wasser Trimethylamin (14) abge-
trennt. Die als Sumpf (15) der zweiten Kolonne (2) anfallenden weiteren Komponenten
des Produktstromes werden einer dritten Kolonne (3) zugeführt, in der Monomethyla-
min und Dimethylamin über Kopf abgetrennt werden. Das Monomethylamin und Di-
methylamin werden in einer vierten Kolonne (4) durch Destillation getrennt. Zur Ver-
meidung der Korrosion wird der zweiten oder dritten Kolonne (3) Alkalihydroxid zuge-
geben.

20 (Figur 1)

Figur 1

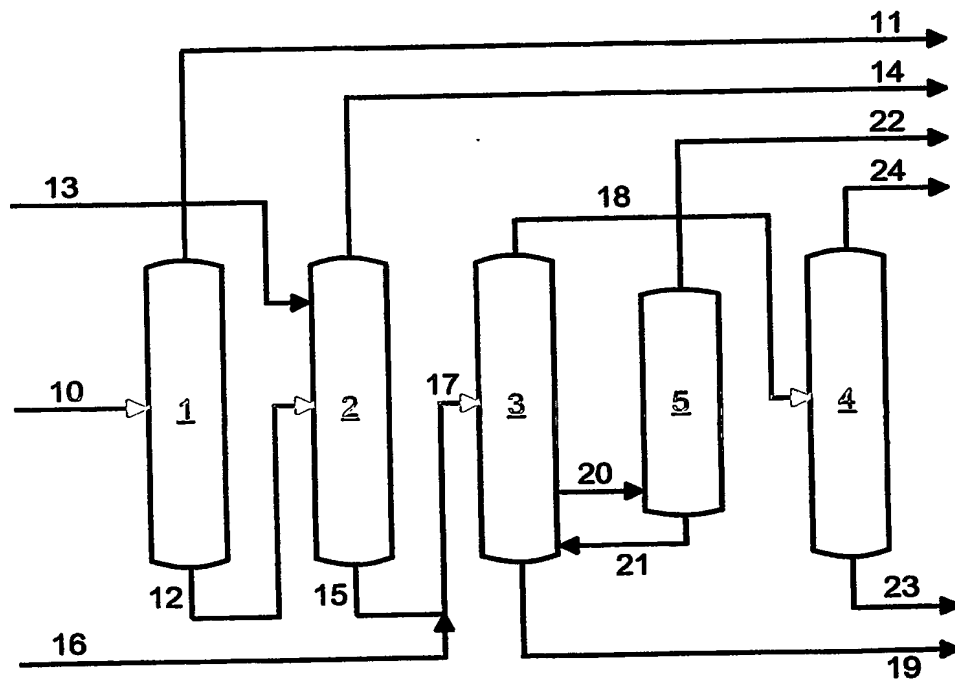


Fig 1

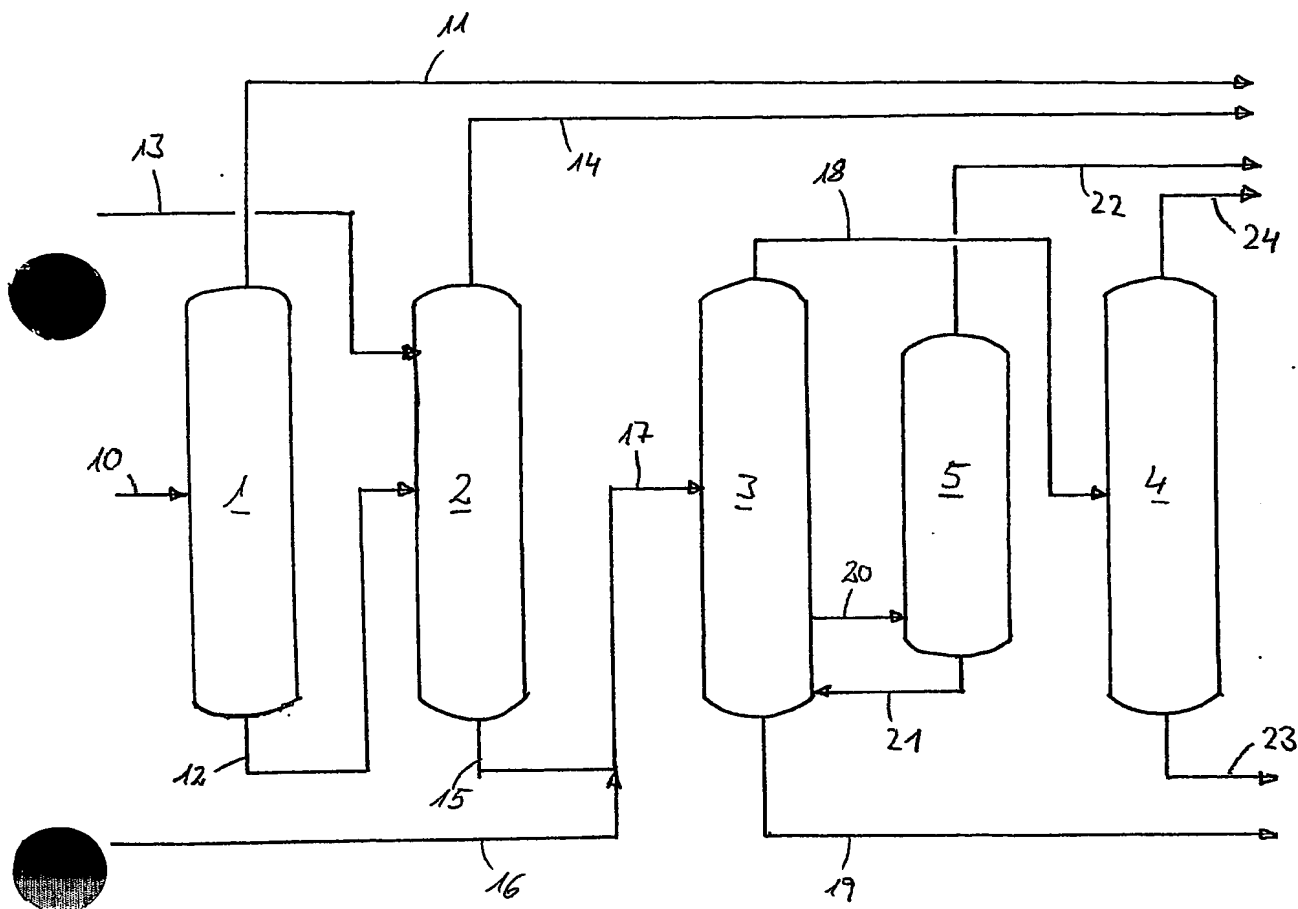
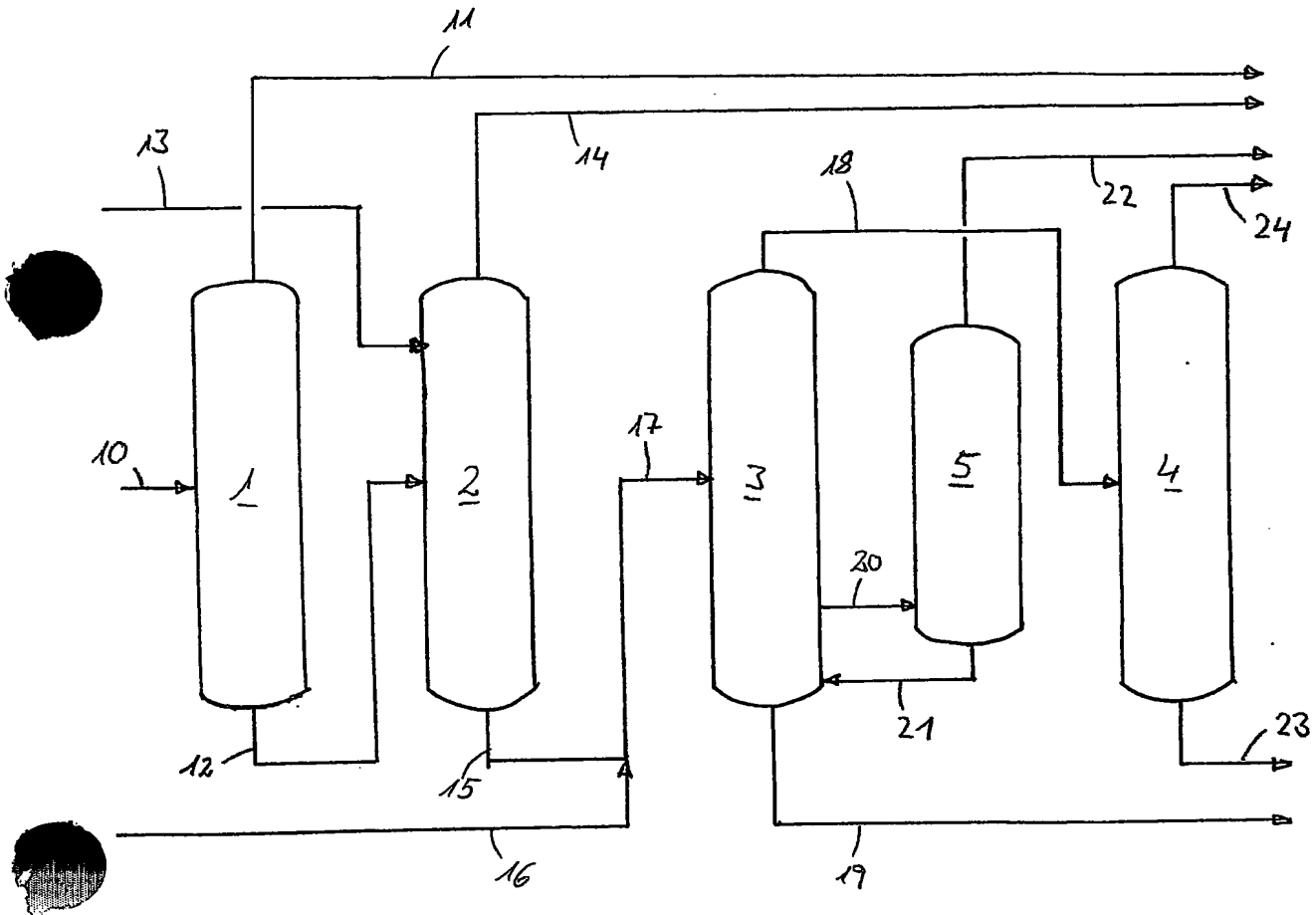


Fig 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.